Physik

Absorptionsmessungen an ausgewählten organischen Farbstoffen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität

zu Bonn

*

Von

Johannes Lanzerath

aus Essen.

Bonn 1936

Anton Brand.

Berichterstatter:

Professor Dr. H. Konen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit bildet einen Teil der Untersuchungen, die auf Anregung von Herrn Prof. H. Konen in den letzten Jahren im physikalischen Institut Bonn zur systematischen Durchmessung von Farbstoffen ausgeführt worden sind. Sie haben den Zweck, einmal rein physikalisch die Absorptionsspektren und deren Veränderlichkeit zu untersuchen. Sie sollen weiter eine Ergänzung darstellen für die in der Farbindustrie allgemein bekannten Werke über Farbstoffe. Ferner soll in dieser Arbeit die Verwendbarkeit der Farbstoffe für Filterzwecke diskutiert werden, weshalb in den Tabellen neben den logarithmischen Absorptionskoeffizienten, die sich aus der Formel $J = J_0 \cdot 10^{-Kd}$ ableiten (K = log. Absorptionskoeffizient), auch die Durchlässigkeit in % angegeben ist. Die angegebenen Meßergebnisse sind Mittelwerte aus jeweils 10—15 Messungen. In diesem Zusammenhang wurden auch Messungen über die Veränderlichkeit der Absorption mit der Zeit (Licht, Luftsauerstoff) ausgeführt. Dabei ist zu erwähnen, daß die diesbezüglichen Messungen nur relative Werte angeben. Es soll hier keine Skala aufgestellt werden, über die Veränderung der Farbstoffe bei dosiertem Zusatz von Licht und Luftsauerstoff, sondern es sollen lediglich allgemeine Daten über die Lichtechtheit der Farbstoffe angegeben werden. Zu dieser Darstellung ist die Tabellenform gewählt worden, da die Kurven allein den Mangel haben, daß sie zwar den allgemeinen Verlauf der Absorption erkennen lassen, nicht jedoch die Zahlenwerte mit ausreichender Genauigkeit wiedergeben, was vor allem für die ersten Messungen der Farbstoffe in Betracht kommt, und somit nur neben den Tabellen zu gebrauchen sind. Gegebenenfalls sind diese leicht aus den angegebenen Werten herzustellen. Des Raumersparens wegen sind die nachstehenden Tabellen gekürzt und alle Zwischenmessungen, falls

sie nicht etwas Neues bringen, fortgelassen. Ferner habe ich nur die Messungen der Konzentration 1 : 100000 molar zur Veröffentlichung gegeben, da das Beer'sche Gesetz mit ziemlicher Genauigkeit befolgt wurde. Eventuelle Abweichungen infolge Zerfalls eines Farbstoffes sind besonders angegeben. Endlich wird auf die Reproduktion von Aufnahmen von Spektren verzichtet[1]). Bei der Diskussion der Farbstoffe werden die im Ultraviolett gefundenen Maxima angegeben. Die Schreibweise der Konstitutionsformeln stammt von. R. Wizinger[2]); auch wurde der Ausdruck „carbenium" von W. Dilthey und R. Wizinger übernommen. Er bezeichnet eine Kohlenstoffverbindung, bei der das zentrale Kohlenstoffatom koordinativ ungesättigt ist, wogegen bei einem „Carboniumsalz" das zentrale Kohlenstoffatom abgesättigt ist. Es ist selbstverständlich, daß den Absorptionsmessungen zugleich Bedeutung für die Beantwortung von Konstitutionsfragen zukommt. Ich lasse hier diese Seite der Sache unberührt und verweise dafür auf die Arbeit von W. Dilthey und R. Wizinger[3]), die bereits erschienen ist, und in der einige von mir durchgemessene Farbstoffe von chemischer Seite diskutiert werden. Unabhängig von vorliegender Arbeit wurde gleichzeitig eine analoge von W. Girke[4]) ausgeführt.

Zur Beurteilung von Farbstoffen genügt es bekanntlich nicht, die Maxima der Absorption im sichtbaren Spektralbereich zu kennen. Es ist vielmehr erforderlich, die Absorption in dem gesamten Wellenbereich zu messen. Diese Aufgabe ist nicht immer ganz zu lösen. Folgende Messungen umfassen das ganze Spektrum bis 8000 A. E. aufwärts. Hierbei ist zu bedenken, daß nach dem Ultraviolett hin die End-

[1]) Interessenten stelle ich Kurven und Aufnahmen gerne zur Verfügung.

[2]) R. Wizinger: Organische Farbstoffe. Berlin u. Bonn 1933.

[3]) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 68, 1037, 1935.

[4]) W. Girke: Diss. Bonn 1934.

absorption die Grenze bildet. Damit derartige Messungen Wert haben und reproduziert werden können, sind eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln nötig, die hier nur kurz angedeutet werden sollen. Die erste, selbstverständliche, aber dennoch bei vielen früheren Messungen nicht erfüllte Voraussetzung ist natürlich, daß man wohldefinierte und unveränderliche chemische Körper in Lösung hat. Die hier untersuchten Farbstoffe stammten von Prof. Dilthey und Prof. Wizinger, die sie mir freundlichst zur Verfügung stellten. Sie wurden in den Lösungsmitteln gelöst, aus denen sie auskristallisiert waren. Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Wenn auch in der Regel die Temperaturabhängigkeit der Absorption nicht sehr groß ist, so ist doch Wert darauf gelegt worden, die Temperatur konstant zu halten.

Zu den okularen Messungen diente ein Spektralphotometer von König-Martens. Die Absorptionskoeffizienten wurden nach der Methode von K. Schaum[1]) ermittelt. Dieses Verfahren gestattet es nur in einem Quadranten Messungen auszuführen. Dadurch werden die Untersuchungen wesentlich vereinfacht und gewinnen an Genauigkeit durch Verminderung der Ermüdung. Als Lichtquelle wurde eine Osram-Punktlichtlampe, Type 2 G, und für Messungen im blauen Ende des Spektrums ein 1 KW-Flächenstrahler benutzt. Damit war die Möglichkeit gegeben, das Gebiet von 4300—7000 A. E. zu photometrieren.

Im ultravioletten Spektralgebiet wurde nach Hartley und Baly[2]) gemessen. Der zu diesem Zweck benutzte Hilger-Spektrograph gestattete, Platten bis zu 24 cm zu verwenden, was besser ist als die Benutzung kleiner Dispersion wie bei P. Krüss[3]). Ferner wurde ein Wasserstoffrohr verwandt, das ein ausgezeichnetes Kontinuum bis 2300 A. E. herab lieferte

[1]) Zs. f. wissenschaftl. Photographie 27, 145, 1930.
[2]) s. Kayser: Hdb. d. Spektroskopie III, Kap. 3.
[3]) Zs. f. phys. Chem. 51, 257, 1905.

Dadurch wurden die Absorptionskurven deutlicher als mit dem Eisenbogen. Als Absorptionsgefäß diente ein Baly-Gefäß mit parallelen Quarzplatten. Es wurden jedesmal etwa 6 Aufnahmen des Farbstoffes in den Schichtdicken 1, 2, 4, 8, 16 und 32 mm von der Konzentration 1 : 5000 molar gemacht. Die Aufnahmen zeigten sehr schöne Kurven. Zur Orientierung diente der Eisenbogen. Gleiche Aufnahmen mit dem reinen Lösungsmittel zeigten keine Absorptionskurven. Die Ausmessung der Maxima erfolgte mit einem Projektionsapparat, der die Aufnahmen um das 15-fache vergrößerte. Zur Kontrolle wurden diese noch mit einem Komparator nachgemessen. Die Diskussion der Farbstoffe bringt die Angaben über die Maxima im Ultraviolett mit einer Genauigkeit von:

Um	2500	A. E.	± 5	A. E.
„	3000	„	± 10	„
„	3500	„	± 15	„
„	4000	„	± 20	„

Die Aufnahmen enthalten den Spektralbereich von 2200 bis 4100 A. E.

Für das Gebiet von etwa 4000 bis 4400 A. E., ferner für das Gebiet von 6000 bis 8000 A. E. und auch, um eine Kontrolle für die okularen Messungen zu haben, wurde eine photoelektrische Apparatur benutzt. Als Monochromator diente dabei ein Hilger-Spektrometer, als Photozelle eine Kaliumzelle von Elster und Geitel und im roten Bereich eine Cäsopreßzelle von der Firma Pressler, Leipzig. Ermüdungserscheinungen wurden durch vorheriges Belichten behoben. Als Lichtquelle diente wieder eine Osram-Punktlicht-Lampe, die engen Spalt gestattete. Gemessen wurde mit einem Wulf'schen Einfaden-Elektrometer nach der Auflademethode, und aus den Aufladezeiten wurden der Absorptionskoeffizient K und die Durchlässigkeit errechnet. Die Genauigkeit dieser Apparatur und die des Spektralphotometers von König und Martens schwankt

etwa um 2%, wobei erwähnt werden muß, daß in den optisch nicht gut meßbaren Bereichen der Fehler größer wird.

Untersucht wurden in dieser Arbeit folgende Farbstoffe:

1. Parafuchsin,
2. Rhodamin,
3. Viktoriablau,
4. Methylenblau,
5. Pikrinsäure,
6. Mono-methoxy-triphenyl-carbeniumperchlorat,
7. Di-methoxy-triphenyl-carbeniumperchlorat,
8. Tri-methoxy-triphenyl-carbeniumperchlorat,

(1—4 als Perchlorate in Methylalkohol gelöst, 5. in Wasser gelöst, 6—8 in Essigsäureanhydrid gelöst.)

Bei den ersten 5 Farbstoffen wurde neben den Absorptionsgebieten und den Absorptionskoeffizienten auch die Alterung und das Ausbleichen untersucht.

Die Farbstoffe wurden zum Zwecke der Untersuchung über das Ausbleichen im sichtbaren Spektralbereich in den Konzentrationen 1 : 50000 und 1 : 100000 molar angesetzt. Eine Lösung 1 : 5000 molar eines jeden Farbstoffes wurde luft- und lichtdicht verschlossen, indem die mit eingeschliffenen Stöpseln versehenen Flaschen bis an den Hals gefüllt und verkittet im Dunkeln aufbewahrt wurden. Diese Lösungen, die in meiner Arbeit als „dkl.-Lösung" bezeichnet werden, dienten nach 150 Tagen dazu festzustellen, ob ohne Licht- und Lufteinwirkung irgend eine Veränderung des Farbstoffes eingetreten war. Der andere Teil der Farbstofflösungen, die Konzentrationen 1 : 50000 und 1 : 100000 molar (Pikrinsäure 1 : 5000 molar) wurden nach dem Ansetzen sofort untersucht und dann dem diffusen Tageslicht ausgesetzt; nach 50, 100, 150 und 200 Tagen wurden die Absorptionskoeffizienten erneut festgestellt. Diese Zeitintervalle konnten so groß gewählt werden, da die Farbstoffe ziemlich beständig waren, und innerhalb weniger Tage kein wesentlicher Zerfall eintrat. In den Fällen, wo nach 50, 100, 150 Tagen keine meßbaren

Änderungen eingetreten waren, sind der besseren Übersicht wegen alle Zwischenergebnisse in den Tabellen fortgelassen. Der Anschaulichkeit wegen ist neben den log. Absorptionskoeffizienten auch die Durchlässigkeit in % angegeben. Die Alterung und das Ausbleichen der Farbstoffe lassen sich aus beigegebenen Tabellen sehr gut erkennen. Die Verwendbarkeit solcher Farbstofflösungen als Flüssigkeitsfilter ist hieraus zu ersehen. Die Tabellen geben ferner die Absorptionsgebiete und deren Durchlässigkeit an. Allgemein ist zu sagen, daß der Alterungsprozeß und das Ausbleichen sich zunächst dadurch bemerkbar machen, daß das Maximum der Absorption sinkt. Dazu tritt in den meisten Fällen noch eine Verbreiterung der Absorptionsstreifen. Zur Kontrolle der photometrischen Messungen wurde nach etwa 250 Tagen die „dkl. Lösung" eines jeden Farbstoffes in der Konzentration 1 : 100 000 molar mit der angeführten photoelektrischen Apparatur nachgeprüft. Diese Messungen stehen hinter den nach 150 Tagen gemessenen „dkl. Lösungen". In allen Fällen wurde die gleiche Kurvenform gefunden. Die photoelektrisch gemessenen Kurven zeigen freilich eine Steigerung der Absorptionswerte, die im Maximum bis zu 1 % der Durchlässigkeit ausmacht. Der Grund hierfür ist der Umstand, daß die nach 150 Tagen zur Photometrierung geöffneten „dkl. Lösungen" nicht wieder ganz aufgefüllt werden konnten, da die zur Messung benutzte Menge eventuell nicht zurückgeschüttet werden durfte. Dadurch entstanden über den „dkl. Lösungen" freie Räume, die eine teilweise Verdunstung des Lösungsmittels und damit eine leichte Konzentrationserhöhung bewirkten. Die photoelektrischen Kurven liegen darum ein wenig oberhalb der photometrischen. Bei allen untersuchten Farbstoffen konnte ich oberhalb 7000 A. E. keine Absorption feststellen. Ein Vergleich der in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse mit denen von Formanek[1]) ist nicht möglich, da dieser andere Lösungs-

[1]) J. Formanek: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Berlin 1908, 1911, 1926.

mittel benutzte. Die nach 150 bzw. 250 Tagen mit den „dkl. Lösungen“ angestellten Messungen zeigen, daß die Farbstoffe sich trotz möglichsten Ausschlusses äußerer Einflüsse änderten. Allerdings liegen die einzelnen Differenzen meist noch innerhalb der Fehlergrenze, doch ist der Verlauf der Kurve als Änderung zu deuten.

1. Parafuchsin. (vergl. Tabelle 1).

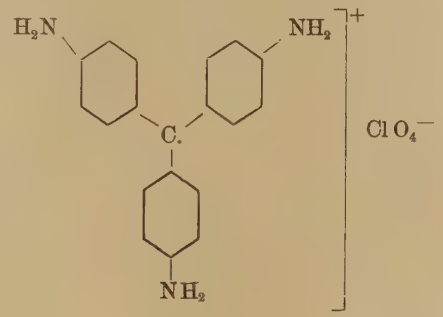


Tabelle 1.

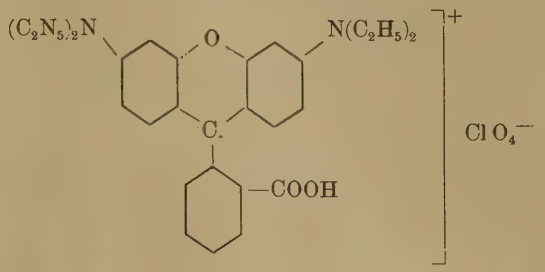
Wellenlänge (in A. E.)	Photometrische Messungen						Photoelektr. Messungen	
	erste Messungen		unter Lichteinfluß nach 200 Tagen		ohne Lichteinfluß nach 150 Tagen		ohne Lichteinfluß nach 250 Tagen	
	K	%	K	%	K	%	K	%
4701	0 18	66.1	0.21	61.7	0.18	66.1	0.24	57.5
4802	0.30	50.1	0 32	47.9	0.30	50.1	0.33	46.8
4873	0.41	38.9	0.44	36.3	0.41	38.9	0.43	37.2
4949	0.50	31.6	0.51	30.9	0.50	31.6	0.54	28.8
5030	0.60	25.1	0.59	25.7	0.59	25.7	0.61	24.5
5165	0.66	21.9	0.65	22.4	0.66	21.9	0.69	20.4
5264	0.75	17.8	0.73	18.6	0.75	17.8	0.77	17.0
5371	0.87	13.5	0.82	15.1	0.87	13.5	0.90	12.6
5428	0.97	10.7	0.92	12.0	0.96	11.0	0.98	10.5
5458	1.00	10.0	0.94	11.5	0 98	10.5	1.02	9.6
5488	0 97	10.7	0.93	11.7	0.96	11.0	0.98	10.5
5549	0.76	17.4	0.75	17.8	0.74	18.2	0.76	17.4
5613	0.44	36.3	0.54	28.8	0.46	34.7	0.49	32.4
5747	0.12	75.9	0.19	64.6	0.14	72.5	0.19	64 6

Parafuchsin in methylalkoholischer Lösung 1 : 100000 molar. Log. Absorptionskoeffizient (K) und Durchlässigkeit (in %), gemessen mit dem König-Martens-Spektralphotometer bzw. mit der Photozelle.

Parafuchsin gehört zu den Triarylcarbeniumsalzen ohne Ringschluß, ist in alkoholischer Lösung blaustichig rot und bildet metallisch grünglänzende Kristalle. Der Farbstoff zeigt im sichtbaren Spektralbereich eine breite Bande von 4500 bis 5800 A. E. Das Maximum des Hauptstreifens liegt etwa zwischen 5440 und 5470 A. E., das des Nebenstreifens in dem Gebiet um 5000 A. E. Im U. V. zeigt die Absorptionsaufnahme 4 Maxima und zwar 2 intensive bei etwa 2870 und 2380 A. E. und 2 schwache bei etwa 3440 und 3265 A. E. Bei 2350 A. E. beginnt die Absorption des Lösungsmittels.

G. Krüss[1]) fand schon im sichtbaren Spektralgebiet einen Absorptionsstreifen zwischen 5704 und 5182 A. E., der dem oben erwähnten Hauptstreifen entspricht. P. Krüss[2]) hat im U. V. nur ein Maximum bei 2900 A. E. gefunden, das in dieser Arbeit bei 2870 A. E. festgestellt wurde.

2. Rhodamin. (vergl. Tabelle 2).



Rhodamin gehört zu den Triarylcarbeniumsalzen mit Ringschluß durch —O—, liefert eine blaurote, stark fluoreszierende Lösung und besteht in fester Form aus metallisch grünglänzenden Nädelchen. Dieser Farbstoff besitzt im Sichtbaren eine Absorptionsbande von 4800—5800 A. E. mit einem Hauptmaximum zwischen 5510 und 5540 und einem Neben-

[1]) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 15, 1243, 1882.
[2]) Zs. f. phys. Chem. 51, 257, 1905.

maximum um 5200 A. E. Im U. V. zeigt die Aufnahme 6 Absorptionsmaxima und zwar bei 4070, 3520, 3370, 3055, 2825 und 2570 A. E.

Tabelle 2.

Wellenlänge (in A. E.)	Photometrische Messungen						Photoelektr. Messungen	
	erste Messungen		unter Lichteinfluß nach 200 Tagen		ohne Lichteinfluß nach 150 Tagen		ohne Lichteinfluß nach 250 Tagen	
	K	%	K	%	K	%	K	%
4989	0.16	69.2	0.20	63.1	0.16	69.2	0.19	64.6
5118	0.28	52.5	0.36	43.7	0.28	52.5	0.30	50.1
5264	0.42	38.0	0.52	30.2	0.42	38.0	0.46	34.7
5371	0.57	21.4	0.80	15.8	0.67	21.4	0.69	20.4
5488	1.03	9.3	1.11	7.8	1.03	9.3	1.04	9.1
5512	1.07	8.5	1.14	7.3	1.08	8.3	1.10	7.9
5536	1.07	8.5	1.10	7.9	1.07	8.5	1.09	8.1
5561	1.01	9.8	1.03	9.3	1.00	10.0	1.02	9.6
5613	0.82	15.1	0.83	14.8	0.82	15.1	0.83	14.8
5678	0.48	33.1	0.48	33.1	0.48	33.1	0.51	30.9
5747	0.21	61.7	0.21	61.7	0.21	61.7	0.26	55.0
5820	0.10	79.4	0.09	81.3	—	—	—	—

Rhodamin in methylalkoholischer Lösung 1 : 100 000 molar.
Log. Absorptionskoeffizient (K) und Durchlässigkeit (in %), gemessen mit dem König-Martens-Spektralphotometer bzw. mit der Photozelle.

Uhler und Wood[1]) fanden auf Grund ihrer photographischen Aufnahmen in sichtbaren Spektralgebiet 2 Absorptionsmaxima bei 5240 und 5570 A. E., wobei zu bemerken ist, daß die Differenzen zwischen diesen und meinen Ergebnissen auf die Verwendung anderer Lösungsmittel zurückzuführen sind. Für das U. V. stellen sie eine bei 3200 A. E. beginnende Endabsorption fest, die auch in meiner Aufnahme gut zu sehen ist. Zu den Absorptionskurven ist zu sagen, daß zwar ein Ausbleichen nicht einwandfrei festzustellen ist,

[1]) H. S. Uhler u. R. W. Wood: Atlas of Absorption Spektra. Washington 1907.

wohl macht sich eine Alterung in der Kurvenform bemerkbar, welche in diesem Falle eine einseitige Verbreiterung nach Violett hin erfährt. Bei der Konzentration 1 : 100000 molar steigt sogar die Intensität des Maximums, was durch die nicht ganz vermeidbare Verdunstung des Lösungsmittels bedingt sein mag.

3. Viktoriablau. (vergl. Tabelle 3).

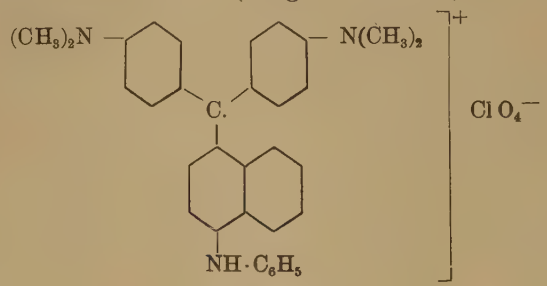


Tabelle 3.

Wellenlänge (in A. E.)	Photometrische Messungen						Photoelektr. Messungen	
	erste Messungen		unter Lichteinfluß nach 200 Tagen		ohne Lichteinfluß nach 150 Tagen		ohne Lichteinfluß nach 250 Tageu	
	K	%	K	%	K	%	K	%
5165	0.09	81.3	0.11	77.6	0.10	79.4	0.14	72.5
5371	0.25	56.2	0.28	52.5	0.25	56.2	0.28	52.5
5488	0.40	39.8	0.43	37.2	0.39	40 7	0.40	39:8
5613	0.56	27.5	0.59	25.7	0.55	28.2	0.57	26.9
5747	0.74	18.2	0 79	16.2	0.75	17.8	0.76	17.4
5900	0.88	13.2	0.92	12.0	0.88	13.2	0.90	12.6
5983	0.91	12 3	0.95	11.2	0.90	12.6	0.92	12.0
6034	0.94	11.5	0.96	11.0	0.93	11.7	0.94	11.5
6051	0 95	11.2	0.98	10.5	0.94	11.5	0.95	11.2
6068	0.93	11.7	0.97	10.7	0.93	11.7	0.94	11.5
6155	0.88	13.2	0.93	11.7	0.88	13.2	0.90	12.6
6251	0.81	15.5	0.84	14.5	0.80	15.8	0.83	14.8
6459	0.48	33.1	0.52	30.2	0.48	33.1	0.51	30.9
6687	0.15	70.8	0.18	66.1	0.14	72.5	0.18	66.1

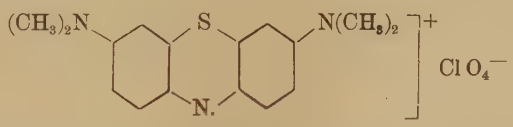
Viktoriablau in methylalkoholischer Lösung 1 : 100000 molar. Log. Absorptionskoeffizient (K) und Durchlässigkeit (in %), gemessen mit dem König-Martens-Spektralphotometer bzw. mit der Photozelle.

Viktoriablau gehört zu den Triarylcarbeniumsalzen ohne Ringschluß, bildet bronzefarbene Kristalle und löst sich in Alkohol mit blauer Farbe. Der Farbstoff zeigt ein sehr breites Absorptionsband von etwa 5000—6800 A. E. mit einem Maximum bei etwa 6050 A. E. Im U. V. zeigt die Aufnahme 3 Absorptionsmaxima bei etwa 3500, 3065 und 2515 A. E. Die Endabsorption beginnt bei etwa 2400 A. E.

P. Krüss[1]) kann nur eine bei 4020 A. E. beginnende Endabsorption feststellen.

Ein Ausbleichen konnte ich bei diesem Farbstoff nicht beobachten; es trat im Gegenteil eine Intensitätssteigerung ein, für die schon oben erwähnte Gründe sprechen mögen.

4. Methylenblau. (vergl. Tabelle 4 und 5).



Methylenblau zählt zu den Diarylazeniumsalzen mit Ringschluß durch —S—, ist in alkoholischer Lösung tiefblau und liefert in fester Form grünglänzende Kristalle. Der in dieser Arbeit im sichtbaren Spektralgebiet gefundene Absorptionsstreifen erstreckt sich von etwa 5500—7100 A. E. und zeigt ein deutliches Hauptmaximum in der Gegend um 6500 A. E., während etwas unterhalb von 6000 A. E. die Kurve einen Nebenstreifen andeutet. Im U. V. zeigt die Absorptionsaufnahme einen sehr schönen, breiten und intensiven Absorptionsstreifen mit einem Maximum bei etwa 2900 A. E. Ferner befinden sich 2 schwächere Streifen bei etwa 3235 und 3820 A. E. Die Endabsorption, bedingt durch das Lösungsmittel, setzt hier ein bei etwa 2350 A. E.

[1]) Zs. für phys. Chem. 51, 257, 1905.

Tabelle 4.

Wellenlänge (in A. E.)	Photometrische Messungen unter Lichteinfluß									
	erste Messungen		nach 50 Tagen		nach 150 Tagen		nach 200 Tagen		nach 250 Tagen	
	K	%	K	%	K	%	K	%	K	%
5900	0.28	52.5	0.29	51.3	0.27	53.7	0.25	56.2	0.22	60.3
6155	0.44	36.3	0.44	36.3	0.39	40.7	0.38	41.7	0.33	46.8
6352	0.69	20.4	0.64	22.9	0.53	29.5	0.48	33.1	0.42	38.0
6416	0.80	15.8	0.70	20.0	0.56	27.5	0.49	32.4	0.44	36.3
6459	0.87	13.5	0.75	17.8	0.59	25.7	0.50	31.6	0.43	37.2
6503	0.93	11.7	0.77	17.0	0.60	25.1	0.48	33.1	0.42	38.0
6548	0.93	11.7	0.73	18.6	0.54	28.8	0.45	35.5	0.38	41.7
6571	0.87	13.5	0.64	22.9	0.49	32.4	0.41	38.9	0.35	44.7
6640	0.64	22.9	0.47	33.9	0.35	44.7	0.28	52.5	0.26	55.0
6687	0.47	33.9	0.34	45.7	0.26	55.0	0.22	60.3	0.21	61.7

Methylenblau in methylalkoholischer Lösung 1 : 100000 molar. Log. Absorpationskoeffizient (K) und Durchlässigkeit (in %), gemessen mit dem König-Martens-Spektralphotometer.

Tabelle 5.

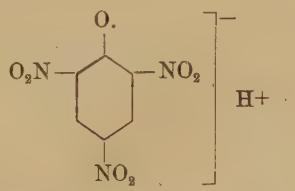
Wellenlänge (in A. E.)	ohne Lichteinfluß			
	Photometrische Messungen nach 150 Tagen		Photoelektr. Messungen nach 250 Tagen	
	K	%	K	%
5900	0.29	51.3	0.32	47.9
6155	0.46	34.7	0.48	33.1
6352	0.66	21.9	0.68	20.9
6416	0.75	17.8	0.76	17.4
6459	0.83	14.8	0.85	14.1
6503	0.87	13.5	0.88	13.2
6548	0.84	14.5	0.84	14.5
6571	0.79	16.2	0.81	15.5
6640	0.56	27.5	0.58	26.3
6687	0.42	38.0	0.45	35.5

Methylenblau in methylalkoholischer Lösung 1 : 100000 molar, gemessen mit dem König-Martens-Spektralphotometer bzw. mit der Photozelle.

Das Ausbleichen und Altern der Lösung macht sich bei diesem Farbstoff durch ein Sinken des Absorptionsmaximums und ein Breiterwerden der Bande bemerkbar. Die Ausbleichung erfolgte ziemlich schnell. Bei der Konzentration 1 : 100000 molar stieg die Durchlässigkeit des Maximums um etwa 14 % nach 150 Tagen. Die Messungen dieses Farbstoffes nach 200 Tagen zeigten ein Wandern des Maximums nach 6450 und nach weiteren 50 Tagen nach 6410 A. E. Diese Tatsache und das sehr schnelle Sinken des Absorptionsmaximums deuten auf einen Zerfall des Farbstoffes hin.

Eine Aufspaltung des Hauptmaximums, wie Formanek bei der wässerigen Lösung gefunden, wurde bei meinen Lösungen nicht festgestellt.

5. Pikrinsäure. (vergl. Tabelle 6).



Dieser älteste aller künstlichen organischen Farbstoffe liefert eine intensiv gelbe wässerige Lösung und bildet in fester Form hellgelbe Blättchen. Im sichtbaren Spektralgebiet zeigte dieser Farbstoff ein in der Literatur bis heute unbekanntes schwaches Absorptionsmaximum bei etwa 4325 A. E. Im U. V. ergibt sich aus der Aufnahme ein breiter Absorptionsstreifen, der bereits im Sichtbaren beginnt und bei etwa 3000 A. E. endigt. Die Endabsorption setzt schon bei 2800 A. E. ein. Das Absorptionsmaximum des breiten Streifens liegt etwa bei 3550 A. E. Bedingt durch die große Intensität dieses Absorptionsstreifens läßt sich aus photographischen Aufnahmen der im Sichtbaren befindliche schwache Nebenstreifen nur sehr schlecht finden. Mit der photoelektrischen Apparatur konnte er eindeutig festgestellt werden.

Tabelle 6.

Wellenlänge (in A. E.)	Photoelektrische Messungen	
	K	%
4100	0.38	41.7
4150	0.46	34.7
4200	0.56	27.5
4250	0.70	20.0
4300	0.79	16.2
4325	0.80	15.8
4350	0.79	16.2
4372	0.76	17.4
4420	0.65	22.4
4469	0.52	30.2
4521	0.39	40.7
4576	0.24	57.5
4637	0.14	72.5
4701	0.10	79.4

Pikrinsäure in wässeriger Lösung 1:5000 molar.
Log. Absorptionskoeffizient (K) und Durchlässigkeit (in %), gemessen mit der Photozelle.

Pikrinsäure ist viel untersucht worden. G. Krüss[1]) deutet auf eine im Sichtbaren beginnende Endabsorption hin und zwar von 4838 A. E. ab. Stumpf[2]) gibt ein Durchlässigkeitsgebiet im U. V. von 3200 bis 2700 an und im Sichtbaren vom roten Ende herab bis zu 4300 A. E. Diese Werte stimmen mit den von mir angegebenen gut überein. Uhler und Wood[3]) geben das Absorptionsband mit 3000—4000 A. E. an, das ein Maximum, beginnend bei 3500 A. E., hat. Die Endabsorption setzt ein bei 2750 A. E. Formanek[4]) findet das Maximum bei 3530 A. E. Ein Ausbleichen wurde nicht bemerkt.

[1]) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 15, 1243, 1882.

[2]) Zs. f. wissenschaftl. Photographie 20, 183, 1921.

[3]) H. S. Uhler und R. W. Wood: Atlas of Absorption Spektra. Washington 1907.

[4]) J. Formanek: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Berlin 1908, 1911, 1926.

6. Mono-methoxy-triphenyl-carbenium-perchlorat.

7. Di-methoxy-triphenyl-carbenium-perchlorat.

8. Tri-methoxy-triphenyl-carbenium-perchlorat.
(vergl. Tabelle 7 bis 9).

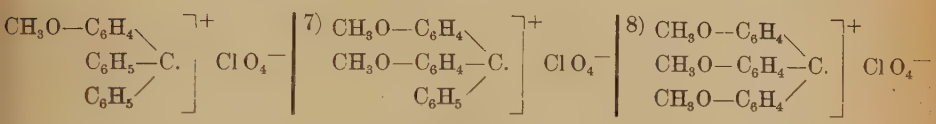


Tabelle 7.

Wellenlänge (in A. E.)	Photometrische Messungen				Photoelektr. Messungen	
	1 : 50000		1 : 100000		1 : 100000	
	K	%	K	%	K	%
4420	0.31	49.0	0.15	70.8	0.14	72.5
4469	0.37	42.7	0.18	66.1	0.18	66.1
4521	0.48	33.1	0.24	57.5	0 22	60.3
4576	0.61	24.5	0.30	50.1	0.29	51.3
4637	0.80	15.8	0.39	40.7	0.38	41.7
4668	0.93	11.7	0.46	34.7	0.45	35.5
4701	1.03	9.3	0.51	30.9	0.51	30.9
4717	1.10	7.9	0.54	28.8	0.53	29.5
4734	1.11	7.8	0.55	28.2	0.55	28.2
4740	1.13	7.4	0.56	27.5	0.55	28.2
4750	1.12	7.6	0.56	27.5	0.55	28.2
4767	1.09	8.1	0.54	28.8	0.54	28.8
4802	1.02	9.6	0.49	32.4	0.49	32.4
4837	0.85	14.1	0.43	37.2	0.42	38.0
4873	0.74	18.2	0.36	43.7	0 34	45.7
4910	0.55	28.2	0.27	53.7	0.26	55.0
4949	0.42	38.0	0.21	61.7	0.19	64.6
4989	0.30	50.1	0.15	70.8	0.12	75.9
5073	0.12	75.9	0.05	89.1	0.04	91.2

Mono-methoxy-triphenyl-carbeniumperchlorat in Essigsäureanhydrid-Lösung. Log. Absorptionskoeffizient (K) und Durchlässigkeit (in %), gemessen mit dem König-Martens-Spektralphotometer bzw. mit der Photozelle.

Diese Farbstoffe bedürfen einer gemeinsamen Besprechung, da sie zu einer Gruppe gehören. Im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich wurden nachstehende Maxima gefunden, die aus den Tabellen und aus den Aufnahmen zu ersehen sind:

Mono-methoxy- . . .: etwa bei 4745 und 3850 A. E.
Di-methoxy- . . . .: etwa bei 4995 und 4135 A. E.
Tri-methoxy- . . . .: etwa bei 4850 und ein Nebenstreifen um 4560—4610 A. E.

Tabelle 8.

Wellenlänge (in A. E.)	Photometrische Messungen				Photoelektr. Messungen	
	1 : 50000		1 : 100000		1 : 100000	
	K	%	K	%	K	%
4521	0.15	70.8				
4576	0.22	60.3				
4637	0.33	46.8	0.16	69.2	0.13	74.1
4701	0.45	35.5	0.22	60.3	0.20	63.1
4767	0.66	21.9	0.33	46.8	0.31	49.0
4837	0.97	10.7	0.48	33.1	0.47	33.9
4873	1.14	7.3	0.57	26.9	0.55	28.2
4910	1.37	4.3	0.67	21.4	0.67	21.4
4949	1.54	2.9	0.76	17.4	0.76	17.4
4968	1.60	2.5	0 80	15.8	0.80	15.8
4989	1.62	2.4	0.81	15.5	0.81	15.5
5009	1.61	2.5	0.80	15.8	0.80	15.8
5030	1.55	2.8	0.77	17.0	0.77	17.0
5052	1.44	3.6	0.71	19.5	0.72	19.1
5073	1.32	4.8	0.65	22.4	0.66	21.9
5118	0.99	10 2	0.49	32.4	0.51	30.9
5165	0.68	20.9	0.35	44.7	0.37	42.7
5214	0.43	37.2	0.22	60.3	0.25	56.2
5264	0.25	56.2	0.12	75.9	0.15	70.8
5371	0.07	85.1				

Di-methoxy-triphenyl-carbeniumperchlorat in Essigsäureanhydrid-Lösung. Log. Absorptionskoeffizient (K) und Durchlässigkeit (in %), gemessen mit dem König-Martens Spektralphotometer bzw. mit der Photozelle.

Tabelle 9.

Wellenlänge (in A. E.)	Photometrische Messungen				Photoelektr. Messungen	
	1 : 50000		1 : 100000		1 : 100000	
	K	%	K	%	K	%
4241	0.23	58.9				
4284	0.34	45.7	0.17	67.6		
4327	0.44	36.3	0.22	60.3	0 23	58.9
4372	0.57	26 9	0.29	51.3	0.29	51.3
4420	0.73	18.6	0.37	42.7	0.37	42.7
4469	0.85	14.1	0.43	37.2	0.42	38.0
4521	0.99	10.2	0.49	32.4	0.47	33.9
4576	1.11	7.8	0.55	28.2	0.54	28.8
4637	1.27	5.4	0.63	23.4	0.62	24.0
4668	1.41	3.9	0.71	19.5	0.70	20.0
4701	1.55	2.8	0.77	17.0	0.78	16.6
4734	1.65	2.2	0.82	15.1	0.82	15.1
4767	1.74	1.8	0.87	13.5	0.88	13.2
4820	1.81	1.6	0.89	12.9	0.91	12.3
4837	1.82	1.5	0.90	12.6	0.91	12.3
4855	1.83	1.5	0.91	12.3	0.92	12.0
4873	1.80	1.6	0.90	12.6	0.90	12.6
4910	1.69	2.0	0.85	14.1	0.85	14.1
4949	1.44	3.6	0.71	19.5	0.72	19.1
4989	1.13	7.4	0.58	26.3	0.59	25.7
5030	0.78	16.6	0.38	41.7	0.40	39.8
5073	0.50	31.6	0.25	56.2	0.28	52.5
5118	0.30	50.1	0.15	70.8	0.18	66.1
5165	0.16	69.2				

Tri-methoxy-triphenyl-carbeniumperchlorat in Essigsäureanhydrid-Lösung. Log. Absorptionskoeffizient (K) und Durchlässigkeit (in %), gemessen mit dem König-Martens-Spektralphotometer bzw. mit der Photozelle.

Die Einführung einer 2. auxochromen Gruppe hat also nach obigem Ergebnis eine bathochrome Wirkung; sowohl das Maximum im Sichtbaren als auch das im U. V. rücken nach längeren Wellen.

Die Einführung eines 3. Auxochroms hat aber einen hypsochromen Effekt beim Maximum im sichtbaren Spektralgebiet hervorgebracht, worauf bereits R. Wizinger[1]) in seinem Werk: „Organische Farbstoffe“ hingewiesen hat, und einen bathochromen Effekt beim 2. Maximum, das nur noch Nebenstreifen in der Absorptionskurve im sichtbaren Spektralgebiet angedeutet wird. Der 2. Absorptionsstreifen ist also aus dem U. V. ins Sichtbare gerückt. Gleichzeitig ist aber bei Einführung von 2 und 3 Auxochromen eine Steigerung der Intensität der Absorption zu verzeichnen.

---

[1]) R. Wizinger: Organische Farbstoffe, Berlin u. Bonn 1933.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. K o n e n für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für Ratschläge und seine stetige Hilfsbereitschaft bei Anfertigung derselben herzlichst zu danken.

Ebenfalls bin ich Herrn Professor Dr. D i l t h e y und Herrn Professor Dr. W i z i n g e r für die Überlassung der Farbstoffe zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Johannes Lanzerath, wurde geboren am 27. Juni 1907 zu Essen als Sohn des Stellmachers Johann Lanzerath und seiner Ehefrau Katharina, geb. Zimmer. Ich bin katholisch. Von meinem 6—14 Lebensjahr besuchte ich die Volksschule in Essen. Herbst 1920 kam ich zur Realschule in Essen-West. Von Ostern 1922 an besuchte ich das Reformrealgymnasium in Essen-Altenessen, an dem ich am 25. März 1927 die Reifeprüfung ablegte. Im Sommersemester 1927 bezog ich die Universität Bonn, um Physik und Mathematik zu studieren. Im Sommersemester 1930 studierte ich in Wien und kam im Wintersemester 1930/31 nach Bonn zurück. Am 12. November 1931 bestand ich das physikalische Verbandsexamen und am 25. Juli 1934 die mündliche Promotionsprüfung.